

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : JP-A 06-084692

(43)Date of publication of application : 25.03.1994

(51)Int.Cl. H01G 4/12

C04B 35/46

C04B 35/64

H01B 3/12

(21) Application number : JP 05(1993)-085705

(71)Applicant : TDK CORP

(22)Date of filing : 19.03.1993

(72) Inventor : NAKANO YUKIE

ARASHI TOMOHIRO

SATO AKIRA

NOMURA TAKESHI

(30) Priority number : 04(1992)-208483

Priority date : 13.07.1992

Priority country : JP

(54) MULTILAYER CERAMIC CHIP CAPACITOR

(57) Abstract:

PURPOSE: To realize a multilayer ceramic chip capacitor which can satisfy both temperature characteristics of capacity, i.e., X7R characteristics (EIA regulation) and B characteristics (EIAJ regulation), and in which aging of capacity is slow under DC field and acceleration lifetime of insulation resistance IR is long.

CONSTITUTION: The multilayer ceramic chip capacitor employs a dielectric layer having composition of MgO: 0.1-3mol., MnO: 0.05-1.0-mol., Y₂O₃: 1mol. or less, BaO+CaO: 2-12mol.(including BaO or CaO=0), and SiO₂: 2-12mol. for 100mol. of BaTiO₃.

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-84692

(43)公開日 平成6年(1994)3月25日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
H 0 1 G 4/12	3 5 8			
C 0 4 B 35/46		D		
35/64				
H 0 1 B 3/12	3 0 3	9059-5G		

審査請求 未請求 請求項の数7(全11頁)

(21)出願番号	特願平5-85705	(71)出願人	000003067 ティーディーケイ株式会社 東京都中央区日本橋1丁目13番1号
(22)出願日	平成5年(1993)3月19日	(72)発明者	中野 幸恵 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内
(31)優先権主張番号	特願平4-208483	(72)発明者	嵐 友宏 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内
(32)優先日	平4(1992)7月13日	(72)発明者	佐藤 陽 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内
(33)優先権主張国	日本(JP)	(74)代理人	弁理士 石井 陽一

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 積層型セラミックチップコンデンサ

(57)【要約】

【目的】 容量の温度特性であるX7R特性(EIA規格)およびB特性(EIAJ規格)をいずれも満足することができ、かつ、直流電界下での容量の経時変化が小さく、また、絶縁抵抗IRの加速寿命が長い積層型セラミックチップコンデンサを提供する。

【構成】 BaTiO₃ 100モルに対し、MgO: 0.1~3モル、MnO: 0.05~1.0モル、Y₂O₃: 1モル以下、BaO+CaO: 2~12モル(BaOまたはCaO=0を含む)、SiO₂: 2~12モルの組成比の誘電体層を用いる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 誘電体層と内部電極層とが交互に積層された構成のコンデンサチップ体を有する積層型セラミックチップコンデンサであって、前記誘電体層が、主成分としてチタン酸バリウムを、副成分として酸化マグネシウムと、酸化マンガンを、酸化バリウムおよび酸化カルシウムから選択される少なくとも1種と、酸化ケイ素とを含有し、チタン酸バリウムを BaTiO_3 に、酸化マグネシウムを MgO に、酸化マンガンを MnO に、酸化バリウムを BaO に、酸化カルシウムを CaO に、酸化ケイ素を SiO_2 にそれぞれ換算したとき、 BaTiO_3 100モルに対する比率が MgO : 0.1~3モル、 MnO : 0.05~1.0モル、 $\text{BaO}+\text{CaO}$: 2~12モル、 SiO_2 : 2~12モルであることを特徴とする積層型セラミックチップコンデンサ。

【請求項2】 前記 BaTiO_3 、 MgO および MnO の合計に対し、 BaO 、 CaO および SiO_2 が $(\text{Ba}_x \text{Ca}_{1-x} \text{O})_y \cdot \text{SiO}_2$ (ただし、 $0.3 \leq x \leq 0.7$ 、 $0.95 \leq y \leq 1.05$ である。) として1~10重量%含有される請求項1の積層型セラミックチップコンデンサ。

【請求項3】 誘電体層と内部電極層とが交互に積層された構成のコンデンサチップ体を有する積層型セラミックチップコンデンサであって、前記誘電体層が、主成分としてチタン酸バリウムを、副成分として酸化マグネシウムと、酸化マンガンを、酸化イットリウムと、酸化バリウムおよび酸化カルシウムから選択される少なくとも1種と、酸化ケイ素とを含有し、チタン酸バリウムを BaTiO_3 に、酸化マグネシウムを MgO に、酸化マンガンを MnO に、酸化イットリウムを Y_2O_3 に、酸化バリウムを BaO に、酸化カルシウムを CaO に、酸化ケイ素を SiO_2 にそれぞれ換算したとき、 BaTiO_3 100モルに対する比率が MgO : 0.1~3モル、 MnO : 0.05~1.0モル、 Y_2O_3 : 1モル以下、 $\text{BaO}+\text{CaO}$: 2~12モル、 SiO_2 : 2~12モルであることを特徴とする積層型セラミックチップコンデンサ。

【請求項4】 BaTiO_3 、 MgO 、 MnO および Y_2O_3 の合計に対し、 BaO 、 CaO および SiO_2 が $(\text{Ba}_x \text{Ca}_{1-x} \text{O})_y \cdot \text{SiO}_2$ (ただし、 $0.3 \leq x \leq 0.7$ 、 $0.95 \leq y \leq 1.05$ である。) として1~10重量%含有される請求項3の積層型セラミックチップコンデンサ。

【請求項5】 前記内部電極層に含まれる導電材が、N

i または Ni 合金である請求項1ないし4のいずれかの積層型セラミックチップコンデンサ。

【請求項6】 酸素分圧が $10^{-8} \sim 10^{-12}$ 気圧である雰囲気中で、 $1200 \sim 1400^\circ\text{C}$ の温度範囲内にて焼成された請求項5の積層型セラミックチップコンデンサ。

【請求項7】 焼成後に、酸素分圧が 10^{-6} 気圧以上の雰囲気中で 1100°C 以下の温度範囲内にてアニールされた請求項5または6の積層型セラミックチップコンデンサ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、積層型セラミックチップコンデンサに関する。

【0002】

【従来の技術】 積層型セラミックチップコンデンサは、小型、大容量、高信頼性の電子部品として広く利用されており、1台の電子機器の中で使用される個数も多数にのぼる。近年、機器の小型・高性能化にともない、積層型セラミックチップコンデンサに対する更なる小型、大容量、低価格、高信頼性化への要求はますます厳しくなっている。

【0003】 積層型セラミックチップコンデンサは通常、内部電極層用のペーストと誘電体層用のペーストとをシート法や印刷法等により積層し、一体同時焼成して製造される。

【0004】 内部電極層の導電材には、一般にPdやPd合金が用いられているが、Pdは高価であるため、比較的安価なNiやNi合金等の卑金属が使用されつつある。内部電極層の導電材として卑金属を用いる場合、大気中で焼成を行なうと内部電極層が酸化してしまうため、誘電体層と内部電極層との同時焼成を、還元性雰囲気中で行なう必要がある。しかし、還元性雰囲気中で焼成すると、誘電体層が還元され、比抵抗が低くなってしまうため、非還元性の誘電体材料が提案されている。

【0005】 しかし、非還元性の誘電体材料を用いた積層型セラミックチップコンデンサは、絶縁抵抗IRの寿命が短くなり、信頼性が低いという問題がある。

【0006】 また、誘電体を直流電界にさらすと、比誘電率 ϵ_s が経時的に低下するという問題が生じる。チップコンデンサを小型、大容量化するために誘電体層の厚みを薄くすると、直流電圧を印加したときの誘電体層にかかる電界が強くなるため、比誘電率 ϵ_s の経時変化、すなわち容量の経時変化が著しく大きくなってしまふ。

【0007】 ところで、EIA規格に定められたX7R特性と呼ばれる規格では、容量の変化率が、 -55°C から 125°C の間で $\pm 15\%$ 以内 (基準温度 25°C) と定められている。

【0008】 X7R特性を満足する誘電体材料としては、例えば特開昭61-36170号公報に示されるB

$a\text{TiO}_3 + \text{SrTiO}_3 + \text{MnO}$ 系の組成が知られている。しかし、このものは、直流電界下における容量の経時変化が大きく、例えば40℃で50Vの直流電界を1000時間印加すると、容量の変化率が-10〜-30%程度となってしまう、X7R特性を満足することができなくなる。

【0009】また、この他、非還元性の誘電体磁器組成物としては、特開昭57-71866号公報に開示されている $\text{BaTiO}_3 + \text{MnO} + \text{MgO}$ 、特開昭61-250905号公報に開示されている $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{O})_a\text{Ti}_{1-y}\text{Zr}_y\text{O}_2 + \alpha((1-z)\text{MnO} + z\text{CoO}) + \beta((1-t)\text{Al}_2\text{O}_3 + t\text{La}_2\text{O}_3) + w\text{SiO}_2$ （ただし、 $A=\text{Nb}$, $T=\text{Al}$, V , $L=\text{Y}$ または希土類元素）、特開平2-83256号公報に開示されているチタン酸バリウムにガラス状態の $\text{Ba}_x\text{Ca}_{1-x}\text{SiO}_3$ を添加したものなどが挙げられる。しかし、これらのいずれの誘電体磁器組成物も、容量の温度特性が良好で、直流電界下での容量の経時変化が少なく、絶縁抵抗の加速寿命が長いという特性の全てを満足することはできなかった。例えば、特開昭61-250905号公報および特開平2-83256号公報にそれぞれ開示されているものでは、絶縁抵抗の加速寿命が短い。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明はこのような事情からなされたものであり、容量の温度特性であるX7R特性（EIA規格）およびB特性（EIAJ規格）をいずれも満足することができ、かつ、直流電界下での容量の経時変化が小さく、また、絶縁抵抗IRの加速寿命が長い積層型セラミックチップコンデンサを提供することを目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】このような目的は、下記（1）〜（7）の本発明により達成される。

（1）誘電体層と内部電極層とが交互に積層された構成のコンデンサチップ体を有する積層型セラミックチップコンデンサであって、前記誘電体層が、主成分としてチタン酸バリウムを、副成分として酸化マグネシウムと、酸化マンガンを、酸化バリウムおよび酸化カルシウムから選択される少なくとも1種と、酸化ケイ素とを含有し、チタン酸バリウムを BaTiO_3 に、酸化マグネシウムを MgO に、酸化マンガンを MnO に、酸化バリウムを BaO に、酸化カルシウムを CaO に、酸化ケイ素を SiO_2 にそれぞれ換算したとき、 BaTiO_3 100モルに対する比率が MgO : 0.1〜3モル、 MnO : 0.05〜1.0モル、 $\text{BaO} + \text{CaO}$: 2〜12モル、 SiO_2 : 2〜12モルであることを特徴とする積層型セラミックチップコンデンサ。

（2）前記 BaTiO_3 、 MgO および MnO の合計に対し、 BaO 、 CaO および SiO_2 が $(\text{Ba}_x\text{Ca}_{1-x}\text{O})_y \cdot \text{SiO}_2$ （ただし、 $0.3 \leq x \leq 0.7$ 、

$0.95 \leq y \leq 1.05$ である。）として1〜10重量%含有される上記（1）の積層型セラミックチップコンデンサ。

（3）誘電体層と内部電極層とが交互に積層された構成のコンデンサチップ体を有する積層型セラミックチップコンデンサであって、前記誘電体層が、主成分としてチタン酸バリウムを、副成分として酸化マグネシウムと、酸化マンガンを、酸化イットリウムと、酸化バリウムおよび酸化カルシウムから選択される少なくとも1種と、酸化ケイ素とを含有し、チタン酸バリウムを BaTiO_3 に、酸化マグネシウムを MgO に、酸化マンガンを MnO に、酸化イットリウムを Y_2O_3 に、酸化バリウムを BaO に、酸化カルシウムを CaO に、酸化ケイ素を SiO_2 にそれぞれ換算したとき、 BaTiO_3 100モルに対する比率が MgO : 0.1〜3モル、 MnO : 0.05〜1.0モル、 Y_2O_3 : 1モル以下、 $\text{BaO} + \text{CaO}$: 2〜12モル、 SiO_2 : 2〜12モルであることを特徴とする積層型セラミックチップコンデンサ。

（4） BaTiO_3 、 MgO 、 MnO および Y_2O_3 の合計に対し、 BaO 、 CaO および SiO_2 が $(\text{Ba}_x\text{Ca}_{1-x}\text{O})_y \cdot \text{SiO}_2$ （ただし、 $0.3 \leq x \leq 0.7$ 、 $0.95 \leq y \leq 1.05$ である。）として1〜10重量%含有される上記（3）の積層型セラミックチップコンデンサ。

（5）前記内部電極層に含まれる導電材が、NiまたはNi合金である上記（1）ないし（4）のいずれかの積層型セラミックチップコンデンサ。

（6）酸素分圧が $10^{-8} \sim 10^{-12}$ 気圧である雰囲気中で、1200〜1400℃の温度範囲内にて焼成された上記（5）の積層型セラミックチップコンデンサ。

（7）焼成後に、酸素分圧が 10^{-6} 気圧以上の雰囲気中で1100℃以下の温度範囲内にてアニールされた上記（5）または（6）の積層型セラミックチップコンデンサ。

【0012】

【具体的構成】以下、本発明の具体的構成について詳細に説明する。

【0013】〔積層型セラミックチップコンデンサ〕本発明の積層型セラミックチップコンデンサの構成例の断面図を、図1に示す。

【0014】図1に示されるように、本発明の積層型セラミックチップコンデンサ1は、誘電体層2と内部電極層3とが交互に積層された構成のコンデンサチップ体10を有し、このコンデンサチップ体10表面に、内部電極層3と導通する外部電極4を有する。コンデンサチップ体10の形状に特に制限はないが、通常、直方体状とされる。また、その寸法にも特に制限はなく、用途に応じて適当な寸法とすればよいが、通常、 $(1.0 \sim 5.6\text{mm}) \times (0.5 \sim 5.0\text{mm}) \times (0.5 \sim 1.9\text{mm})$

程度である。内部電極層3は、その端面がコンデンサチップ体10の対向する2表面に交互に露出するように積層され、外部電極4は、コンデンサチップ体10の前記対向する2表面に形成され、所定のコンデンサ回路を構成する。

【0015】<誘電体層2>誘電体層2は、主成分としてチタン酸バリウム、副成分として酸化マグネシウムと、酸化マンガンを、酸化バリウムおよび酸化カルシウムから選択される少なくとも1種と、酸化ケイ素とを含む。チタン酸バリウムを BaTiO_3 に、酸化マグネシウムを MgO に、酸化マンガンを MnO に、酸化バリウムを BaO に、酸化カルシウムを CaO に、酸化ケイ素を SiO_2 にそれぞれ換算したとき、誘電体層中における各化合物の比率は、 BaTiO_3 100モルに対し MgO : 0.1~3モル、好ましくは0.5~1.5モル、 MnO : 0.05~1.0モル、好ましくは0.2~0.4モル、 $\text{BaO}+\text{CaO}$: 2~12モル、 SiO_2 : 2~12モルである。

【0016】 $(\text{BaO}+\text{CaO})/\text{SiO}_2$ は特に限定されないが、通常、0.9~1.1とすることが好ましい。 BaO 、 CaO および SiO_2 は、 $(\text{Ba}_x\text{Ca}_{1-x}\text{O})_y \cdot \text{SiO}_2$ として含まれていてもよい。この場合、緻密な焼結体を得るためには $0.3 \leq x \leq 0.7$ 、 $0.95 \leq y \leq 1.05$ とすることが好ましい。

$(\text{Ba}_x\text{Ca}_{1-x}\text{O})_y \cdot \text{SiO}_2$ の含有量は、 BaTiO_3 、 MgO および MnO の合計に対し、好ましくは1~10重量%、より好ましくは4~6重量%である。なお、各酸化物の酸化状態は特に限定されず、各酸化物を構成する金属元素の含有量が上記範囲であればよい。

【0017】誘電体層2には、 BaTiO_3 に換算したチタン酸バリウム100モルに対し、 Y_2O_3 に換算して1モル以下の酸化イットリウムが副成分として含まれることが好ましい。 Y_2O_3 含有量の下限は特にないが、十分な効果を実現するためには0.1モル以上含まれることが好ましい。酸化イットリウムを含む場合、

$(\text{Ba}_x\text{Ca}_{1-x}\text{O})_y \cdot \text{SiO}_2$ の含有量は、 BaTiO_3 、 MgO 、 MnO および Y_2O_3 の合計に対し好ましくは1~10重量%、より好ましくは4~6重量%である。

【0018】なお、誘電体層2には他の化合物が含まれていてもよいが、酸化コバルトは容量変化率を増大させるので実質的に含まれないことが好ましい。

【0019】上記各副成分の含有量の限定理由は下記のとおりである。

【0020】酸化マグネシウムの含有量が前記範囲未満であると、容量の温度特性を所望の範囲とすることができない。酸化マグネシウムの含有量が前記範囲を超えると、焼結性が急激に悪化し、緻密化が不十分となってIR加速寿命が低下し、また、高い比誘電率が得られない。

【0021】酸化マンガンの含有量が前記範囲未満であると、良好な耐還元性が得られずIR加速寿命が不十分となり、また、損失 $\tan \delta$ を低くすることが困難となる。酸化マンガンの含有量が前記範囲を超えている場合、直流電界印加時の容量の経時変化を小さくすることが困難となる。

【0022】 $\text{BaO}+\text{CaO}$ や、 SiO_2 、 $(\text{Ba}_x\text{Ca}_{1-x}\text{O})_y \cdot \text{SiO}_2$ の含有量が少なすぎると直流電界印加時の容量の経時変化が大きくなり、また、IR加速寿命が不十分となる。含有量が多すぎると比誘電率の急激な低下が起こる。

【0023】酸化イットリウムはIR加速寿命を向上させる効果を有する。酸化イットリウムの含有量が前記範囲を超えると、静電容量が減少し、また、焼結性が低下して緻密化が不十分となることがある。

【0024】また、誘電体層中には、酸化アルミニウムが含有されていてもよい。酸化アルミニウムは比較的低温での焼結を可能にする作用をもつ。 Al_2O_3 に換算したときの酸化アルミニウムの含有量は、誘電体材料全体の1重量%以下とすることが好ましい。酸化アルミニウムの含有量が多すぎると、逆に焼結を阻害するという問題を生じる。

【0025】本発明において誘電体層は、いわゆるコア-シェル構造となっている。すなわち、高誘電率相の結晶粒(コア)の周囲を低誘電率相の結晶粒界(シェル)が取り囲む構造となっている。コアには、通常、 BaO 、 TiO_2 、 MnO 、 CaO などが含まれ、シェルには、通常、 CaO 、 TiO_2 、 BaO 、 SiO_2 、 MnO 、 MgO 、 Y_2O_3 などが含まれる。

【0026】誘電体層の平均結晶粒径は特に限定されないが、上記組成とすることにより微細な結晶粒が得られ、通常、平均結晶粒径は0.2~0.7 μm 程度となる。また、シェルの平均幅は、0.02~0.2 μm 程度である。

【0027】誘電体層のキュリー温度は、適用される規格に応じて組成を選択することにより適宜設定することができるが、一般に85℃以上、通常、120~135℃程度とする。

【0028】誘電体層の一層あたりの厚さは、100 μm 以下、特に50 μm 以下、さらには2~20 μm 程度とする。本発明は、このような薄層化した誘電体層を有する積層型セラミックチップコンデンサの容量の経時変化防止に有効である。なお、誘電体層の積層数は、通常2~200程度とする。

【0029】<内部電極層3>内部電極層3に含有される導電材は特に限定されないが、誘電体層2構成材料が耐還元性を有するため、卑金属を用いることができる。導電材として用いる卑金属としては、NiまたはNi合金が好ましい。Ni合金としては、Mn、Cr、CoおよびAlから選択される1種以上の元素とNiとの合金

が好ましく、合金中のNi含有量は95重量%以上であることが好ましい。

【0030】なお、NiまたはNi合金中には、P等の各種微量成分が0.1重量%程度以下含まれていてもよい。

【0031】内部電極層の厚さは用途等に応じて適宜決定されればよいが、通常、1~5 μ m、特に2~3 μ m程度であることが好ましい。

【0032】<外部電極4>外部電極4に含有される導電材は特に限定されないが、本発明では安価なNi、Cuや、これらの合金を用いることができる。

【0033】外部電極の厚さは用途等に応じて適宜決定されればよいが、通常、10~50 μ m程度であることが好ましい。

【0034】〔積層型セラミックチップコンデンサの製造方法〕本発明の積層型セラミックチップコンデンサは、ペーストを用いた通常の印刷法やシート法によりグリーンチップを作製し、これを焼成した後、外部電極を印刷ないし転写して焼成することにより製造される。

【0035】<誘電体層用ペースト>誘電体層用ペーストは、誘電体原料と有機ビヒクルとを混練して製造される。

【0036】誘電体原料には、上記した複合酸化物や酸化物の混合物を用いることができるが、その他、焼成により上記した複合酸化物や酸化物となる各種化合物、例えば、炭酸塩、シュウ酸塩、硝酸塩、水酸化物、有機金属化合物等から適宜選択し、混合して用いることができる。誘電体原料中の各化合物の含有量は、焼成後に上記した誘電体層の組成となるように決定すればよい。

【0037】誘電体原料は、通常、平均粒子径0.1~1 μ m程度の粉末として用いられる。

【0038】有機ビヒクルとは、バインダを有機溶剤中に溶解したものである。有機ビヒクルに用いるバインダは特に限定されず、エチルセルロース等の通常の各種バインダから適宜選択すればよい。また、用いる有機溶剤も特に限定されず、印刷法やシート法など、利用する方法に応じて、テルピネオール、ブチルカルビトール、アセトン、トルエン等の各種有機溶剤から適宜選択すればよい。

【0039】<内部電極層用ペースト>内部電極層用ペーストは、上記した各種導電性金属や合金からなる導電材、あるいは焼成後に上記した導電材となる各種酸化物、有機金属化合物、レジネート等と、上記した有機ビヒクルとを混練して調製する。

【0040】<外部電極用ペースト>外部電極用ペーストは、上記した内部電極層用ペーストと同様にして調製すればよい。

【0041】<有機ビヒクル含有量>上記した各ペースト中の有機ビヒクルの含有量に特に制限はなく、通常の含有量、例えば、バインダは1~5重量%程度、溶剤は

10~50重量%程度とすればよい。また、各ペースト中には、必要に応じて各種分散剤、可塑剤、誘電体、絶縁体等から選択される添加物が含有されていてもよい。これらの総含有量は、10重量%以下とすることが好ましい。

【0042】<グリーンチップ作製>印刷法を用いる場合、誘電体層用ペーストおよび内部電極層用ペーストを、PET等の基板に積層印刷し、所定形状に切断した後、基板から剥離してグリーンチップとする。

【0043】また、シート法を用いる場合、誘電体層用ペーストを用いてグリーンシートを形成し、この上に内部電極層用ペーストを印刷した後、これらを積層してグリーンチップとする。

【0044】<脱バインダ処理>焼成前に行なわれる脱バインダ処理は、通常の条件で行えばよいが、内部電極層の導電材にNiやNi合金等の卑金属を用いる場合、特に下記の条件で行うことが好ましい。

昇温速度：5~300℃/時間、特に10~100℃/時間

保持温度：200~400℃、特に250~300℃

温度保持時間：0.5~24時間、特に5~20時間

雰囲気：空气中

【0045】<焼成>グリーンチップ焼成時の雰囲気は、内部電極層用ペースト中の導電材の種類に応じて適宜決定されればよいが、導電材としてNiやNi合金等の卑金属を用いる場合、焼成雰囲気中の酸素分圧は、 10^{-8} ~ 10^{-12} 気圧とすることが好ましい。酸素分圧が前記範囲未満であると、内部電極層の導電材が異常焼結を起こし、途切れてしまうことがある。また、酸素分圧が前記範囲を超えると、内部電極層が酸化する傾向にある。

【0046】また、焼成時の保持温度は、1200~1400℃、特に1250~1300℃とすることが好ましい。保持温度が前記範囲未満であると緻密化が不十分であり、前記範囲を超えると直流電界印加時の容量の経時変化が大きくなる。

【0047】上記条件以外の各種条件は、下記のようにすることが好ましい。

昇温速度：50~500℃/時間、特に200~300℃/時間

温度保持時間：0.5~8時間、特に1~3時間

冷却速度：50~500℃/時間、特に200~300℃/時間

焼成雰囲気は還元性雰囲気とすることが好ましく、雰囲気ガスとしては、例えば、N₂とH₂との混合ガスを加湿して用いることが好ましい。

【0048】<アニール>還元性雰囲気中で焼成した場合、コンデンサチップ体にはアニールが施されることが好ましい。アニールは、誘電体層を再酸化するための処理であり、これによりIR加速寿命を著しく長くするこ

とができる。

【0049】アニール雰囲気中の酸素分圧は、 10^{-6} 気圧以上、特に $10^{-5} \sim 10^{-4}$ 気圧とすることが好ましい。酸素分圧が前記範囲未満であると誘電体層の再酸化が困難であり、前記範囲を超えると内部電極層が酸化する傾向にある。

【0050】アニールの際の保持温度は、 1100°C 以下、特に $500 \sim 1000^{\circ}\text{C}$ とすることが好ましい。保持温度が前記範囲未満であると誘電体層の酸化が不十分となって寿命が短くなる傾向にあり、前記範囲を超えると内部電極層が酸化し、容量が低下するだけでなく、誘電体素地と反応してしまい、寿命も短くなる傾向にある。なお、アニールは昇温および降温だけから構成してもよい。この場合、温度保持時間は零であり、保持温度は最高温度と同義である。

【0051】上記条件以外の各種条件は下記のようにすることが好ましい。

温度保持時間：0～20時間、特に6～10時間

冷却速度： $50 \sim 500^{\circ}\text{C}/\text{時間}$ 、特に $100 \sim 300^{\circ}\text{C}/\text{時間}$

雰囲気用ガスには、加湿した N_2 ガス等を用いることが好ましい。

【0052】なお、上記した脱バインダ処理、焼成およびアニールにおいて、 N_2 ガスや混合ガス等を加湿するには、例えばウェッター等を使用すればよい。この場合、水温は $5 \sim 75^{\circ}\text{C}$ 程度が好ましい。

【0053】脱バインダ処理、焼成およびアニールは、連続して行なっても、独立に行なってもよい。

【0054】これらを連続して行なう場合、脱バインダ処理後、冷却せずに雰囲気を変更し、続いて焼成の際の保持温度まで昇温して焼成を行ない、次いで冷却し、アニールの保持温度に達したときに雰囲気を変更してアニールを行なうことが好ましい。

【0055】また、これらを独立して行なう場合、焼成に際しては、脱バインダ処理時の保持温度まで N_2 ガスあるいは加湿した N_2 ガス雰囲気下で昇温した後、雰囲気を変更してさらに昇温を続けることが好ましく、アニール時の保持温度まで冷却した後は、再び N_2 ガスあるいは加湿した N_2 ガス雰囲気に変更して冷却を続けることが好ましい。また、アニールに際しては、 N_2 ガス雰囲気下で保持温度まで昇温した後、雰囲気を変更してもよく、アニールの全工程を加湿した N_2 ガス雰囲気としてもよい。

【0056】＜外部電極形成＞上記のようにして得られたコンデンサチップ体に、例えばパレル研磨やサンドブラストなどにより端面研磨を施し、外部電極用ペーストを印刷ないし転写して焼成し、外部電極4を形成する。外部電極用ペーストの焼成条件は、例えば、 $600 \sim 800^{\circ}\text{C}$ にて10分間～1時間程度とすることが好ましい。

【0057】そして、必要に応じ、外部電極4表面に、めっき等により被覆層を形成する。

【0058】このようにして製造された本発明の積層型セラミックチップコンデンサは、ハンダ付等によりプリント基板上などに実装され、各種電子機器等に使用される。

【0059】そして、本発明の積層型セラミックチップコンデンサの誘電体層には、使用時に、 $0.02\text{V}/\mu\text{m}$ 以上、特に $0.2\text{V}/\mu\text{m}$ 以上、さらには $0.5\text{V}/\mu\text{m}$ 以上、一般に $5\text{V}/\mu\text{m}$ 程度以下の直流電界と、通常、これに重畳する交流成分とが印加されるが、このような直流電界を負荷しても、容量の経時変化は極めて少ないものである。

【0060】

【実施例】以下、本発明の具体的実施例を挙げ、本発明をさらに詳細に説明する。

【0061】下記の各ペーストを調製した。

誘電体層用ペースト

粒径 $0.1 \sim 1\mu\text{m}$ の BaTiO_3 、 $(\text{MgCO}_3)_4 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 MnCO_3 、 $(\text{Ba}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})\text{SiO}_3$ 、 Y_2O_3 から選択した材料粉末をボールミルにより16時間湿式混合し、次いでスプレードライヤーで乾燥させて、誘電体原料とした。各粉末の混合比率を変えて、複数の誘電体原料を作製した。

【0062】各誘電体原料100重量部と、アクリル樹脂4.8重量部、塩化メチレン40重量部、トリクロロエタン20重量部、ミネラルスピリット6重量部およびアセトン4重量部とをボールミルで混合してペースト化した。

【0063】内部電極層用ペースト

平均粒径 $0.8\mu\text{m}$ の Ni 粒子100重量部と、有機ビヒクル（エチルセルロース樹脂8重量部をブチルカルビトール92重量部に溶解したもの）40重量部およびブチルカルビトール10重量部とを3本ロールにより混練し、ペースト化した。

【0064】外部電極用ペースト

平均粒径 $0.5\mu\text{m}$ の Cu 粒子100重量部と、有機ビヒクル（エチルセルロース樹脂8重量部をブチルカルビトール92重量部に溶解したもの）35重量部およびブチルカルビトール7重量部とを混練し、ペースト化した。

【0065】上記各誘電体層用ペーストおよび上記内部電極層用ペーストを用い、図1に示される構成の積層型セラミックコンデンサを作製した。

【0066】まず、誘電体層用ペーストを用いてPETフィルム上にグリーンシートを作製し、この上に内部電極層用ペーストを印刷した。次いで、PETフィルムからシートを剥離して積層し、加圧接着してグリーンチップを得た。積層数は4層とした。

【0067】次いでグリーンチップを所定サイズに切断

し、脱バインダ処理、焼成およびアニールを下記の条件にて連続的に行ない、コンデンサチップ体を作製した。

【0068】脱バインダ処理

昇温速度：15℃/時間

保持温度：280℃

温度保持時間：8時間

雰囲気ガス：空気中

【0069】焼成

昇温速度：200℃/時間

保持温度：1300℃

温度保持時間：2時間

冷却速度：300℃/時間

雰囲気ガス：加湿したN₂とH₂との混合ガス

酸素分圧：10⁻⁹気圧

【0070】アニール

保持温度：900℃

温度保持時間：9時間

冷却速度：300℃/時間

雰囲気ガス：加湿したN₂ガス

酸素分圧：10⁻⁵気圧

【0071】なお、それぞれの雰囲気ガスの加湿にはウェッターを用い、水温は35℃とした。

【0072】得られたコンデンサチップ体の端面をサンドブラストにて研磨した後、上記外部電極用ペーストを前記端面に転写し、N₂+H₂雰囲気中で800℃にて10分間焼成して外部電極を形成し、積層型セラミックチップコンデンササンプルを得た。

【0073】このようにして製造した各サンプルのサイズは、3.2mm×1.6mm×1.2mmであり、誘電体層

の厚さは15μm、内部電極層の厚さは2.5μmであった。

【0074】各サンプルの誘電体層の組成を、下記表1に示す。これらの組成は、前述した基準に従って算出した。なお、表1中の(Ba, Ca)SiO₃とは、(Ba_{0.5}Ca_{0.5})SiO₃である。

【0075】各サンプルについて、下記の測定を行なった。結果を表1に示す。

【0076】容量の温度特性

X7R特性：LCRメータにより、-55～125℃について測定電圧1Vで容量を測定し、容量変化率が±15%以内（基準温度25℃）を満足するかどうかを調べた。満足する場合を○、満足しない場合を×とした。

【0077】直流電界下での容量の経時変化

誘電体層の厚さ1μmあたり1.06Vの直流電界（サンプルへの印加電圧16V）を40℃にて66時間印加し、次いで、無負荷状態で室温にて24時間放置した後、容量を測定し、直流電界印加前の容量C₀（初期容量）からの変化量ΔCを求めて、変化率ΔC/C₀を算出した。なお、容量は上記条件にて測定した。

【0078】絶縁抵抗IRの加速寿命

180℃にて10V/μmの電界下で加速試験を行ない、抵抗（IR）が2×10⁵Ω以下になるまでの時間を寿命時間とした。

【0079】比誘電率ε_s

25℃における比誘電率を測定した。

【0080】

【表1】

サンプル No.	誘電体層組成				温度 特性 X7R	$\Delta C/C_0$ (%)	IR加速 寿命 (時間)	ϵ_s (25 °C)
	MgO (モル)	MnO (モル)	(Ba, Ca) SiO ₃ (wt%)	Y ₂ O ₃ (モル)				
1	1	0.375	5	0	○	-1.42	2.7	2871
2	1	0.375	5	0.04	○	-1.58	5.0	2729
3	1	0.375	5	0.09	○	-1.23	11.3	2565
4	1	0.375	5	0.18	○	-1.58	13.9	2495
5	1	0.375	5	0.27	○	-1.85	27.3	2530
6	1	0.19	5	0	○	-0.65	5.0	2758
7	1	0.19	5	0.04	○	-0.85	5.2	2663
8	1	0.19	5	0.09	○	-1.13	4.2	2670
9	1	0.19	5	0.18	○	-0.43	9.7	2760
10	1	0.19	5	0.27	○	-0.16	14.9	2652
11	1.2	0.375	5	0	○	-0.06	2.2	2952
12	1.2	0.375	5	0.04	○	-0.25	7.6	2772
13	1.2	0.375	5	0.09	○	-0.71	6.0	2895
14	1.2	0.375	5	0.18	○	-2.44	15.3	2542
15	1.2	0.375	5	0.27	○	-2.75	34.3	2359
16 (比較)	0*	0.1	5	0.2	×	-5.11	1.0	5241
17 (比較)	1	0*	5	0.2	×	-0.52	0.1	3218
18 (比較)	1	2*	5	0.2	○	-5.77	5.4	2153
19 (比較)	1	0.1	0*	0.2	×	-8.38	0	4827

* : 本発明範囲を外れる組成

【0081】表1に示される結果から、本発明の効果が明らかである。すなわち、誘電体層の組成が本発明の範囲内であるサンプルでは、X7R特性を満足し、かつ、直流電界下での容量の経時変化率が10%以下と極めて低く、また、加速試験における絶縁抵抗IRの寿命が長い。そして、Y₂O₃の添加により、IR加速寿命が著しく向上することがわかる。また、表1の本発明サンプルは、静電容量の温度特性がB特性[-25~85℃で容量変化率±10%以内(基準温度20℃)]も満足していた。

【0082】本発明のサンプルNo. 1および比較例のサンプルNo. 16の誘電体層断面の走査型電子顕微鏡写真を、それぞれ図2および図3に示す。これらの写真は、

断面を鏡面研磨し、フッ酸-硝酸の混合水溶液によりエッチングした後に撮影した。比較例であるサンプルNo. 16(図3)では平均結晶粒径が約1μm、結晶粒界の平均幅が約0.2μmであるが、本発明のサンプルNo. 1(図2)では平均結晶粒径が約0.5μm、結晶粒界の平均幅が約0.2μmと細かい。なお、表1に示される他の比較サンプルおよび本発明サンプルについても、同様な関係がみられた。

【0083】また、比較例のサンプルNo. 16の誘電体層の透過型電子顕微鏡写真を、上記直流電界印加前および印加後に撮影した。印加前の写真を図4に、印加後の写真を図5にそれぞれ示す。図4および図5から、直流電界の印加によりドメインが減少していることがわか

る。

【0084】

【発明の効果】本発明では、誘電体層を所定の組成とすることにより、容量の温度特性に関するX7R特性およびB特性を満足することができ、かつ、直流電界下での容量の経時変化が小さく、また、絶縁抵抗IRの加速寿命が長い積層型セラミックチップコンデンサを実現することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の積層型セラミックチップコンデンサの構成例を示す断面図である。

【図2】粒子構造を示す図面代用写真であって、本発明の積層型セラミックチップコンデンサの誘電体層断面の走査型電子顕微鏡写真である。

【図3】粒子構造を示す図面代用写真であって、従来の

積層型セラミックチップコンデンサの誘電体層断面の走査型電子顕微鏡写真である。

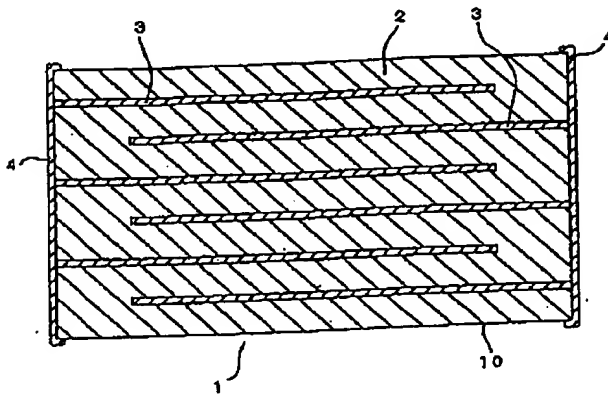
【図4】粒子構造を示す図面代用写真であって、積層型セラミックチップコンデンサの誘電体層の透過型電子顕微鏡写真である。

【図5】粒子構造を示す図面代用写真であって、直流電界印加後の積層型セラミックチップコンデンサの誘電体層の透過型電子顕微鏡写真である。

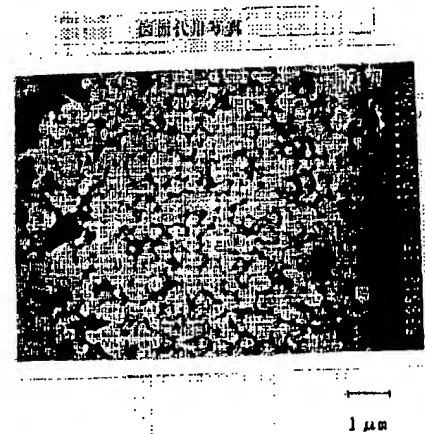
【符号の説明】

- 1 積層型セラミックチップコンデンサ
- 10 コンデンサチップ体
- 2 誘電体層
- 3 内部電極層
- 4 外部電極

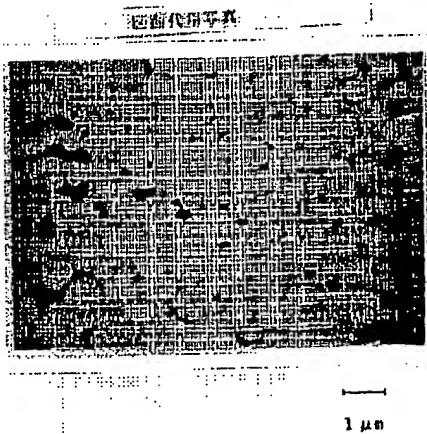
【図1】



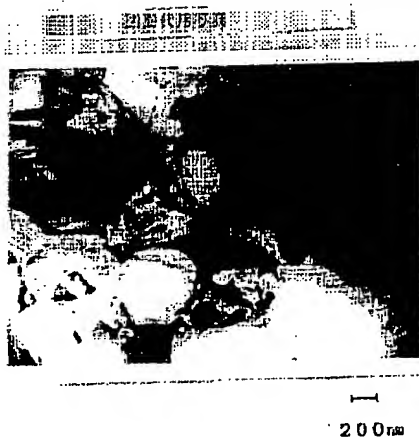
【図2】



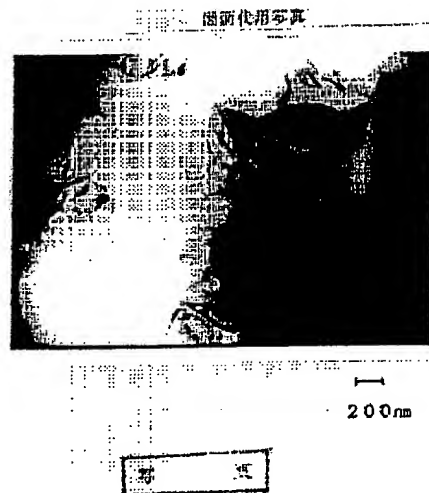
【図3】



【図4】



【図5】



【手続補正書】

【提出日】平成5年6月23日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0024

【補正方法】変更

【補正内容】

【0024】誘電体層中には、酸化アルミニウムが含まれていてもよい。酸化アルミニウムは比較的低温での焼結を可能にする作用をもつ。 Al_2O_3 に換算したときの酸化アルミニウムの含有量は、誘電体材料全体の1重量%以下とすることが好ましい。酸化アルミニウムの含有量が多すぎると比誘電率が著しく低下してしまい、同時にIR加速寿命も短くなってしまう。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0025

【補正方法】変更

【補正内容】

【0025】本発明において誘電体層は、いわゆるコア-シェル構造となっている。すなわち、ペロブスカイト構造を有する高誘電率相の結晶粒（コア）の周囲を低誘電率相の結晶粒界（シェル）が取り囲む構造となっている。コアには、通常、 BaO 、 TiO_2 、 MnO 、 CaO などが含まれ、シェルには、通常、 CaO 、 TiO_2 、 BaO 、 SiO_2 、 MnO 、 MgO 、 Y_2O_3 などが含まれる。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0028

【補正方法】変更

【補正内容】

【0028】誘電体層の一層あたりの厚さは、 $50\mu m$ 以下、好ましくは $20\mu m$ 程度以下とする。厚さの下限は $0.5\mu m$ 程度、好ましくは $2\mu m$ 程度である。本発明は、このような薄層化した誘電体層を有する積層型セラミックチップコンデンサの容量の経時変化防止に有効である。なお、誘電体層は、通常、2~300層程度、好ましくは2~200層程度積層する。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0031

【補正方法】変更

【補正内容】

【0031】内部電極層の厚さは用途等に応じて適宜決定すればよいが、厚さの上限は通常 $5\mu m$ 、好ましくは $2.5\mu m$ 、厚さの下限は通常 $0.5\mu m$ 、好ましくは $1\mu m$ である。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0037

【補正方法】変更

【補正内容】

【0037】誘電体原料は、通常、平均粒子径 $0.1\sim 3\mu m$ 程度、特に $0.1\sim 1\mu m$ 程度の粉末として用いられる。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0046

【補正方法】変更

【補正内容】

【0046】また、焼成時の保持温度は、好ましくは1100～1400℃、より好ましくは1200～1400℃、さらに好ましくは1200～1300℃とする。保持温度が前記範囲未満であると緻密化が不十分であり、前記範囲を超えると直流電界印加時の容量の経時変化が大きくなる。

【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0056

【補正方法】変更

【補正内容】

【0056】＜外部電極形成＞上記のようにして得られたコンデンサチップ体に、例えばバレル研磨やサンドブ

ラストなどにより端面研磨を施し、外部電極用ペーストを印刷ないし転写して焼成し、外部電極4を形成する。外部電極用ペーストの焼成条件は、例えば、加湿したN₂とH₂との混合ガス中で600～800℃にて10分間～1時間程度とすることが好ましい。

【手続補正8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0072

【補正方法】変更

【補正内容】

【0072】得られたコンデンサチップ体の端面をサンドブラストにて研磨した後、上記外部電極用ペーストを前記端面に転写し、加湿したN₂+H₂雰囲気中で800℃にて10分間焼成して外部電極を形成し、積層型セラミックチップコンデンササンプルを得た。

フロントページの続き

(72)発明者 野村 武史

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内